

Recd PCT/PTO 18 OCT 2004
PCT/JP03/05016

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 4月19日

出 願 番 号
Application Number:

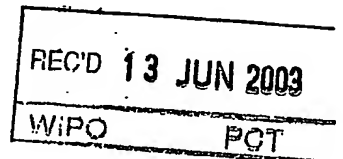
特願2002-117314

[ST.10/C]:

[JP 2002-117314]

出 願 人
Applicant(s):

科学技術振興事業団

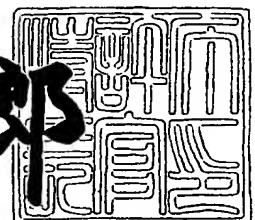


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038887

【書類名】 特許願

【整理番号】 E060P27

【提出日】 平成14年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01F 7/16
H01B 1/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県大和市下鶴間 2 7 8 6 - 4 - 2 1 2

 【氏名】 細野 秀雄

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区新城中町 6 - 2 0 カピトール川崎
I 4 0 8

 【氏名】 林 克郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

 【氏名】 平野 正浩

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100108671

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 048541

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

特 2 0 0 2 - 1 1 7 3 1 4

【物件名】

要約書 1

【ブルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素含有電気伝導性無機化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 2】 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) を含むことを特徴とする $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 3】 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。

【請求項 4】 室温で電気伝導率 10^{-5}Scm^{-1} 以上の電子伝導性を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載された化合物。

【請求項 5】 紫外線ないし X 線の照射により、電子伝導率の永続的な増加を示すことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載された化合物。

【請求項 6】 水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) によるイオン伝導を特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載された化合物。

【請求項 7】 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物を 1000ppm 以上の水素を含有する雰囲気中で 800°C 以上の温度で熱処理を施して $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) を含ませることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の化合物の製造方法。

【請求項 8】 請求項 4 から 5 のいずれかに記載される化合物を用いることを特徴とする透明電極または透明配線。

【請求項 9】 請求項 5 に記載される化合物を用いることを特徴とする光書き込みおよび消去可能な 3 次元電子回路および 3 次元記憶素子。

【請求項 10】 請求項 6 に記載される化合物を用いることを特徴とする水素陰イオン (H^- , H^{2-} , H_2^-) 電解質固体。

【請求項 11】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の化合物に電圧を印加することにより該化合物から水素陰イオンを引き出すことを特徴とする水素陰イオンまたは水素ガスの生成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素陰イオンを含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下C12A7と記す。）、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下S12A7と記す。）、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物とこれらの製造方法、これらの化合物の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、固体無機材料において、通常は絶縁体であるものを、光を照射することによって電気伝導体に転換できるものは、ほとんど知られていなかった。数少ない例として、最近、水素化イットリウム (YH_x) や、水素化ランタン (LaH_x) が紫外線照射によって絶縁状態から伝導体に永続的に変化させることができることが報告された(A. F. Th. Hoekstra et al., Phys. Rev. Lett. 86 [23], 5349, 2001)。

【0003】

一方、1970年に、H. B. Bartlらは、C12A7結晶は、2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち、2個はネットワークには含まれず、結晶の中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として存在する特異な特徴を持つことを示していた(H.B.Bartl and T.Scheller, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1970, 547)。これまで、このフリー酸素は種々の陰イオンに置き換えることができることが明らかにされた。

【0004】

本発明者の一人である細野らは、 CaCO_3 と Al_2O_3 または $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料として、空气中で 1200°C の温度で固相反応により合成したC12A7結晶中に、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の O_2^- が包接されていることを電子スピン共鳴の測定から発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案している(H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987, 「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171~172, 1996)。

【0005】

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略 1 2 : 1 4 の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させて、 10^{20} cm^{-3} 以上の高濃度の活性酸素種を包接するC12A7化合物が得られることを新たに見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、および該化合物の用途に関する発明について、特許出願した（特願2001-49524, PCT/JP01/03252）。

【 0 0 0 6 】

また、該化合物中の OH^- イオンなど酸素以外のアニオン濃度を制御し、700℃付近で、活性酸素イオンを包接させたり、取り出したりする方法を新たに見出し、これに関する発明を特許出願した（特願2001-226843）。さらに、活性酸素を高濃度を含むC12A7化合物に電場を印加し、高密度の O^- イオンビームを取出せることを新たに見出し、これに関する発明を特許出願した（特願2001-377293）。

【 0 0 0 7 】

また、本発明者は、水中、または水分を含む溶媒中、または水蒸気を含む気体中で水和反応させたC12A7化合物粉体を、酸素雰囲気で焼成することにより、 OH^- イオンを濃度 10^{21} cm^{-3} 以上含むC12A7化合物を合成し、その化合物自体、製法、 OH^- イオンの同定法、および該化合物の応用に関する発明について、特許出願している（特願2001-117546）。

【 0 0 0 8 】

また、C12A7化合物と同等の結晶構造を持つ物質として、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (S12A7) 化合物が知られている(0. Yamaguchi他 J. Am. Ceram. Soc. 69 [2] C-36, 1986)。本発明者らは、S12A7についてもその合成方法と活性酸素イオンの包接方法、該化合物の応用に関する発明を特許出願した（特願2002-045302）。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

上記の水素化イットリウム (YH_x) や、水素化ランタン (LaH_x) は、永続的な電気伝導状態を保つためには、200K以下の低温が必要であること、また、大気中で速やかに分解してしまう極めて不安定な物質であることから、この電気伝

導特性を実用に供することが困難であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、C12A7中に導入できる新たな陰イオンの可能性について鋭意研究を重ねた結果、高温の水素気流中で保持されたC12A7化合物が、紫外線照射によって、緑色の着色を生じることを発見した。また、着色と同時に本来絶縁体である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物が電子伝導体に永続的に変化し、加熱または強い可視光の照射によって、再び絶縁状態に戻すことができた。

【0011】

詳細な検討の結果、この現象の起源はC12A7結晶中に導入された水素陰イオンによってもたらされることが判明した。また、水素陰イオン自体も、C12A7化合物中で、高速イオン伝導を示すこと、さらには、水素陰イオンを電場によって真空中に引き出すことができることを見出した。本明細書では、電子および陰イオンの移動による電流の発生を電気伝導と定義するが、電流の担い手が主として電子または陰イオンであることが明確な場合は、電子伝導またはイオン伝導という。

【0012】

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものであり、種々の陰イオンを包接することが可能で、安定な固体材料であるC12A7に主にヒドリドイオン H^- を構成成分とする、水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含有することによって、紫外線ないしX線領域の光を照射することによって絶縁体から電子伝導体に永続的に転換できる機能を、室温大気中でも発現できる材料を提供する。また、水素陰イオンを伝導する固体電解質や、ヒドリドイオンを電場によって固体中から気相中へ放出させる手段を提供する。

【0013】

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

- (1) $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。
- (2) $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴

とする $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

(3) $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含むことを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。

【0014】

(4) 室温で電気伝導率 10^{-5}Scm^{-1} 以上の電子伝導性を有することを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

(5) 紫外線ないしX線の照射により、永続的な電子伝導率の増加を示すことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の化合物を光照射により、可逆的に電気伝導度を変化させることを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

(6) 水素イオン伝導を特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物。

【0015】

(7) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物を1000ppm以上の水素を含有する雰囲気中で800℃以上の温度で熱処理を施して $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)を含ませることを特徴とする(1)から(3)のいずれかの化合物の製造方法。

【0016】

(8) (4)から(5)のいずれかの化合物を用いることを特徴とする透明電極または透明配線。

(9) (5)の化合物を用いることを特徴とする光書き込みおよび消去可能な3次元電子回路および3次元記憶素子。

(10) (6)の化合物を用いることを特徴とする水素陰イオン(H^- , H^{2-} , H_2^-)電解質固体。

【0017】

(11) (1)から(3)のいずれかの化合物に電圧を印加することにより該化合物から水素陰イオンを引き出すことを特徴とする水素陰イオンまたは水素ガスの生成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明において出発物質とされるものは、純粋なC12A7化合物でもよいし、処理中に、C12A7特有の結晶構造が破壊されない限りは、カルシウムとアルミニウムの一部または全てが他の元素で置換されたC12A7化合物と同等の結晶構造をもつ混晶や固溶体（以下、これらを同等物質と略す）でもよい。

【0019】

C12A7化合物と同等の結晶構造を持つ物質として現在 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が知られており、CaとSrの混合比を自由に変化させることができる。すなわち、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物でもよい。また、初期に包接されている陰イオンの種類や量は、水素陰イオンの導入効果に大きな影響を及ぼさない。さらに、形態は、粉末、膜、多結晶体、単結晶、のいずれでもよい。

【0020】

出発物質であるC12A7 は、カルシウム(Ca)とアルミニウム(Al)を原子当量比で12 : 14に含む原料を用い焼成温度1200℃以上1415℃未満で固相反応させることによって合成される。代表的な原料は炭酸カルシウムと酸化アルミニウムの混合物である。

【0021】

単結晶は、固相反応で得られたC12A7 焼結体を前駆体として、帯融法（FZ法）によって得ることができる。C12A7 単結晶の育成には、棒状のセラミック前駆体に赤外線を集光しながら前駆体棒を引き上げることにより、溶融帯を移動させて、溶融帯－凝固部界面に単結晶を連続的に成長させる。本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含むC12A7 化合物単結晶と、気泡の無いC12A7 単結晶の製造方法に関する発明について特許出願している（特願2001-226843号）。

【0022】

出発物質のC12A7および同等物質を、1000ppm以上の水素を含む雰囲気、望ましくは、酸素や水分を含まず20%以上の水素を含有する雰囲気流中で、800℃以上、望ましくは1000℃以上、1350℃未満、より望ましくは、約1300℃の温度で、出発物質の形態に応じて、数分から数時間保持した後、冷却する。

【 0 0 2 3 】

熱処理を施す雰囲気中の水素濃度が1000ppm 以下では、C12A7 および同等物質に導入される水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であり、紫外線あるいはX線照射による電子伝導性の発現や、水素陰イオンによるイオン伝導性について十分な特性を得ることができない。また、熱処理温度が低温になるほどC12A7 および同等物質中に導入される水素イオンが水酸基イオン (OH^-) に置き換わりやすくなり、800℃未満であると水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満となるため、同様に十分な特性を得ることができない。

【 0 0 2 4 】

冷却速度は、電気炉の通常の自然放冷でもよいが、急冷することが望ましく、熱処理温度が低い場合は急冷することによって水素陰イオンの量が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上となるようにする。水素を含む雰囲気は、石英ガラスやタンタルのような高温熱処理に耐え得る容器中に水素を含有する雰囲気とし、その中に出発物質を封じると良い。この際、水素ガスを充填する代わりに、化学反応によって水素を生成できる物質と一緒に封入しても良い。純粋なC12A7では、水素を含む雰囲気中では、1350℃以上に加熱すると溶解して、結晶構造が失われる。

【 0 0 2 5 】

以上の高温処理を終えた当該物質は、電気伝導率が $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 以下の絶縁体である。純粋なC12A7が原料であれば無色透明である。これに、波長約300nmの紫外光を照射すると、伝導率が増大し始め、その増大が飽和した時点では、約 1 Scm^{-1} の電子伝導性を生じるようになる。同時に純粋なC12A7が原料であれば黄緑から深緑色の着色を生じる。図1には、この際の光吸収スペクトルの変化と、照射紫外線の波長による感度を示す。また、図2には、電子伝導率のデータを示す。

【 0 0 2 6 】

光子のエネルギーが2eV 以上でなければ、水素陰イオンに作用しないので、電子伝導性を増加させることができない。また5eV 以上の光子は、C12A7 結晶自体による光吸収のため効率的に水素陰イオンに作用しない。更に高い光子エネルギーを持つX線を当該物質に照射した場合は、C12A7 結晶自体が光を吸収しないため

に、X線が水素陰イオンに作用して、電子伝導性を増大させると共に深緑色の着色を生じさせることができる。

【0027】

水素陰イオンに紫外線が作用することによって、電子が放出され、放出された電子が結晶中のケージにゆるく束縛され、 F^+ センター状の状態となる。 F^+ センターの電子（伝導キャリアー）はケージ間をホッピングすることによって結晶中を移動し、その結果電子伝導が生じる。電子伝導状態は室温では永続的に保持され、室温で1ヶ月間おいても有意な変化は観測されない。すなわち、永続的な電子伝導性が得られる。電子伝導率が 10^{-5}Scm^{-1} 以上の十分な電子伝導を生じるさせるためには、伝導キャリアーの生成源となる水素陰イオンが $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上、望ましくは、 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上含有される必要がある。

【0028】

水素陰イオンが含まれるということ、または導入された状態とは、C12A7結晶のケージ内の空間に水素陰イオンが閉じ込められることを指す。C12A7結晶の単位格子は、格子定数が 1.119nm であり $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ の組成で表されることが知られている。この単位格子当たり+4の正電荷を水素陰イオンの導入で全て補償した場合、C12A7結晶に含まれる水素陰イオンの数は、最大1立方センチメートル当たり 2.3×10^{21} 個と予想される。

【0029】

電子伝導性を生じる状態にある当該物質を、 200°C 以上、望ましくは、 450°C の温度に加熱することによって、図3（実施例3で得られた単結晶の吸光度と電気伝導率の温度変化）に示すように、絶縁体に戻ると同時に無色透明に戻る。これに、 200°C 以下の低温度で再び紫外線ないしX線を照射すると再び伝導性と着色を得ることができ、絶縁体と電子伝導体の2つの状態間の変化は繰り返し生じさせることができる。 550°C 以上に加熱すると、図4に示されるように、水素陰イオンが結晶中から失われるので、紫外線照射による電子伝導と、着色は生じなくなる。また、着色が生じている状態で、着色の吸収帯に相当する波長の強い光を照射することによっても、電子伝導性と着色を失わせることができる。

【0030】

当該物質は紫外線が照射されていない状態では電子伝導は示さない。この状態を絶縁状態もしくは絶縁体と称する。絶縁状態での当該物質は、図2に示されるように、室温より高温域で水素陰イオンによるイオン伝導性を示す。室温では、イオン伝導度は $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 以下であるが、 300°C で、 10^{-4} Scm^{-1} の伝導度を有するイオン伝導性を示す。このイオン伝導度は、通常のC12A7の示す酸素イオン伝導性に比べて約1桁大きい。水素陰イオンが失われる 550°C 以上の温度に、当該物質を加熱すると、水素陰イオンによるイオン伝導性は失われるとともに、光照射による電子伝導性の増大も生じなくなる。

【0031】

当該物質の両面に電極を形成し、電圧を印加すると陽極表面上に水素陰イオンまたは水素ガスが生成する。また、当該物質の片側に電極を形成し、真空中または任意の雰囲気中で、当該物質から距離を置いた電極との間に、当該物質側が陰極になるように電圧を印加すると、図7に示されるように、当該物質からヒドライドイオンを放出させることができる。

【0032】

当該物質は、紫外線照射によって 1 Scm^{-1} 程度の伝導率を有する状態のバルク状結晶や多結晶では緑色に着色するが、薄膜として用いられる厚み 200 nm 程度であれば、可視域での最大吸収率は1%程度であるから、無色の透明電極や透明配線として用いることができる。透明電極材料として、最も良く用いられる酸化インジウムにおけるインジウムは希少であるが、当該物質におけるカルシウムとアルミニウムは、極めて入手しやすい材料である上に、環境負荷が非常に少ない。

【0033】

当該物質は、絶縁体である状態で、特定の部位への紫外線の照射によって選択的に電気伝導性を持つ領域を形成することができるから、回路パターンを露光することにより当該物質の表面上に2次元の電子回路が形成できる。また、光源としてX線を用いれば、波長が短いために紫外線よりもさらに微細な回路パターンを形成することが可能となる。

【0034】

また、可視レーザー光による2光子吸収を利用して、当該物質の内部にレーザー光の焦点を結ぶようにすれば、当該物質の表面のみならず内部に光書き込み可能な3次元電子回路を自由に形成することができる。描かれた回路は、着色の吸収帯に相当する波長の強い光を照射、全体の加熱、回路への大電流の印加によるジュール熱による手段によって、全体または局部的に消去することができるので光書き込みおよび消去可能な3次元電子回路を形成することができる。

【0035】

また、上記のような書き込み、消去の手段を応用すれば、書き込み手段として、紫外光を、読み取り手段として、可視・赤外光、電気抵抗を、消去手段として、電流印加、可視・赤外光照射、加熱といった複数のアクセス手段をもつ記憶装置の主要構成部品の3次元記憶素子として用いることができる。

【0036】

当該物質の、ヒドリドイオンを主成分とする水素陰イオンを伝導するイオン伝導体としての特性と、電場によって真空中または任意の雰囲気中に放出できる特性を利用することで、選択的な還元反応や、水素付加反応を行わせることができる。すなわち、当該物質は水素陰イオン固体電解質として作用する。

【0037】

【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み $300\mu\text{m}$ の鏡面研磨された板に加工した。これを20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で 1300°C で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、 254nm (4.9eV)の紫外光を平方センチメートル当たり 1×10^{20} 個照射した。図1は、紫外線照射前後の光吸収スペクトルを表したものである。また、図1における白丸は、照射する紫外線の波長を変化させて、光吸収が生じる速度すなわち感光感度を評価した値である。

【0038】

実施例 2

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み $300\mu\text{m}$ の鏡面研磨された板に加工した。これを20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で 1300°C で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、 340nm 以上の波長を除いた $0.5\text{W}/\text{cm}^{-2}$ のXeランプ光を、光吸収の変化が飽和するまで30分以上照射した。光照射前に比較して電気伝導度は約8桁向上した。光照射後の試料の電子伝導率の温度変化を図2中の黒丸で示す。測定終了後 450°C まで加熱して、絶縁体の状態に戻した。室温での電気伝導度は8桁以上減少した。

【0039】

この状態での水素陰イオンによるイオン伝導度を図2の白丸で示した。同一の単結晶をさらに空気中で 800°C で2時間保持したのち再びイオン伝導度を測定した。イオン伝導度は約1桁減少した。この際の温度変化を図2の一点鎖線にて表した。

【0040】

実施例 3

帯融(FZ)法によって作成されたC12A7単結晶を厚み $300\mu\text{m}$ の鏡面研磨された板に加工した。これを20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で 1300°C で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これに、 340nm 以上の波長を除いた $0.5\text{W}/\text{cm}^{-2}$ のXeランプ光を、4分間照射し着色させ電気伝導体とした。この試料を室温から1分間に 10°C の速度で昇温しながら、 440nm および 850nm の吸光度と伝導度の変化を測定した。図3は、測定結果を示したものである。 400°C 付近で、光吸収が失われ、電子伝導度も減少した。すなわち感光による着色は消えて、絶縁体に戻った。 400°C 以上での伝導度の増大は水素陰イオン伝導による。

【0041】

実施例 4

固相反応法によって作成したC12A7多結晶体を、20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で 1300°C で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これを乳鉢中で軽く粉砕して、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{m}$ 、キャリアーガスとしてHe

を用いた、熱重量質量分析 (TG-MS) 試験を行った。水素分子に相当する $m/e=2$ のイオン電流強度の変化を示したものが図 4 である。600℃前後に、C12A7 結晶中からの水素陰イオンの消失に起因する、顕著な水素分子の放出が認められた。

【 0 0 4 2 】

実施例 5

帯融 (FZ) 法によって作成された C12A7 単結晶を厚み 300 μm の鏡面研磨された板に加工した。これを酸素中で 1350℃ で 6 時間熱処理した (試料 A)。引き続き、20% 水素 - 80% 窒素の混合ガス気流中で 1300℃ で 2 時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却して、C12A7 結晶中に水素陰イオンを導入した (試料 B)。引き続き、空気中で 800℃ まで昇温した後、冷却して水素陰イオンを除去するか、または水酸基に変化させた (試料 C)。各試料中の水酸基 (OH^-) 濃度を 3560 cm^{-1} の赤外吸収強度から求めた。この際モル吸光係数として、90 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ の値を用いた。また、二次イオン質量分光法 (SIMS) によって各試料に含まれる水素の総量の濃度定量を行った。

【 0 0 4 3 】

試料 A, C においては、水素はほぼ全てがプロトンとして水酸基を形成している。試料 B においては、水素は、プロトンのほかに水素陰イオンとして存在している。試料 A, C の赤外吸収と SIMS の定量値からプロトン濃度の検量線を作成して、これから B 試料中の水素陰イオンの濃度を見積もることができる。この算出手法を図 5 に示した。B 試料中の水素陰イオンとなっている水素濃度は、 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ と見積もられた。

【 0 0 4 4 】

実施例 6

固相反応法によって作成した C12A7 多結晶体を、20% 水素 - 80% 窒素の混合ガス気流中で 1300℃ で 2 時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。これを乳鉢中で細かく粉碎して、水銀ランプによる紫外光を感光が飽和するまで照射して、その前後の状態を電子スピン共鳴によって評価を行った。紫外線の照射前には、全く信号が観測されない。紫外線照射後には、 $g=1.994 \sim$

1. 990の信号が観測された。これは F^+ センターに起因するものと考えられる。実施例2で得られた電気伝導の温度依存性も考え合わせると、当該材料における電気伝導は、 F^+ センター上の電子によるバリアブル・レンジ・ホッピングによるものと考えられる。

【0045】

実施例7

固相反応法によって作成したペレット状のC12A7多結晶体を、20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で1300℃で2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。この試料を真空槽中に置かれた陰極上に保持し、約1cmの隙間をあけて陽極を配置した。試料を710℃に加熱しながら、電極間に300V・cm⁻¹の電界を印加した。この際に試料から放出されるイオンの質量スペクトルを、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって測定した結果を図7に示す。

【0046】

実施例8

固相反応法によって作成したペレット状のC12A7多結晶体を、表1の例1~7に示す種々の温度の水素含雰囲気での熱処理を行い、室温まで種々の降温速度で冷却した。それぞれに、Xeランプによる紫外線を約30秒照射した後、端子間距離2mmでの抵抗値を測定した。表1中の抵抗値は紫外線感光後の室温での電気抵抗である。また、表1に紫外感光性の度合い(◎=大、○=中、×=なし)を示す。水素を含有する雰囲気で800℃以上の温度で熱処理し、早い冷却速度で冷却するほど、紫外線照射によって感光して高い伝導性の多結晶体が得られることが分かる。

【0047】

【表 1】

例	雰囲気	熱処理	冷却	抵抗値	紫外感光性
1	20% H_2 -80% N_2	1300°C × 2h	徐冷 (200°C/h)	10 k Ω	◎
2	20% H_2 -80% N_2	1300°C × 2h	炉冷 (~ 600°C/h)	8 k Ω	◎
3	20% H_2 -80% N_2	1300°C × 2h	急冷 (>50°C/m)	7 k Ω	◎
4	20% H_2 -80% N_2	1100°C × 2h	炉冷 (~ 600°C/h)	13 k Ω	○
5	20% H_2 -80% N_2	800°C × 2h	炉冷 (~ 600°C/h)	10 ¹⁰ Ω	×
6	100% H_2	1300°C × 2h	急冷 (>50°C/m)	8 k Ω	◎
7	5% H_2 -95% N_2	1300°C × 2h	急冷 (>50°C/m)	7 k Ω	◎
8	20% H_2 -80% N_2	800°C × 2h	急冷 (>50°C/m)	20 k Ω	○

【 0 0 4 8 】

実施例 9

固相反応法によって作成したペレット状のC12A7 多結晶体を、20%水素-80%窒素の混合ガス気流中で1300°Cで2時間保持した後、同一雰囲気中で速やかに冷却した。端子間距離2mmでの抵抗値は室温で50M Ω 以上の絶縁体であった。これに、1253.6eVの光子エネルギーを持つX線（ターゲットMg、フィラメント電流5A、加速電圧15kV、カソード電流5mA）を1時間照射した。試料は、深緑色に着色し、端子間距離2mmでの抵抗値は室温で10k Ω まで減少し、電子伝導性を示した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 で得られた単結晶の光吸収スペクトルと、感光感度の波長依存性を示すグラフである。

【図 2】

図 2 は、実施例 2 で得られた単結晶の電子伝導およびイオン伝導の温度依存性（縦軸には伝導率の対数を、横軸は、絶対温度の $-1/4$ 乗をとった。）を示すグラフである。

【図 3】

図 3 は、実施例 3 で得られた単結晶の吸光度と電気伝導率の温度変化（それぞれの値は、25°Cにおける値で規格化した。）を示すグラフである。

【図 4】

図 4 は、実施例 4 で得られた多結晶試料の熱重量質量分析測定において水素分子の検出結果を示すグラフである。

【図 5】

図 5 は、実施例 5 で示した水素陰イオン濃度の定量方法を示すグラフである。

【図 6】

図 6 は、実施例 6 で得られた多結晶の電子スピン共鳴スペクトルを示すグラフである。

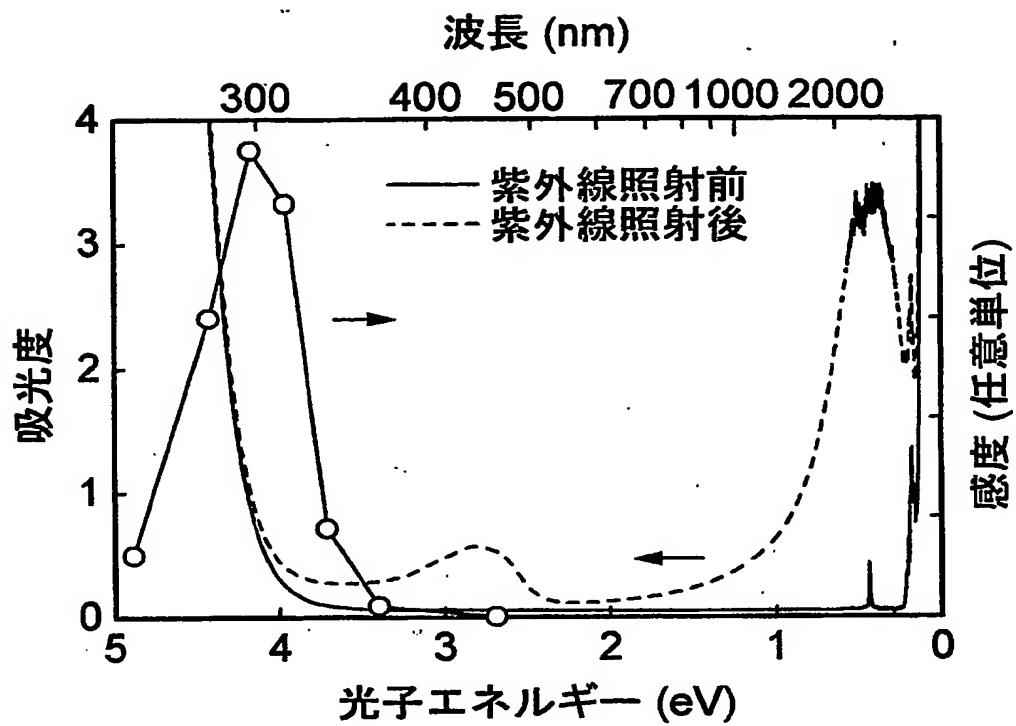
【図 7】

図 7 は、多結晶試料中からのヒドリドイオンの電界放出を示した質量スペクトルを表すグラフである。

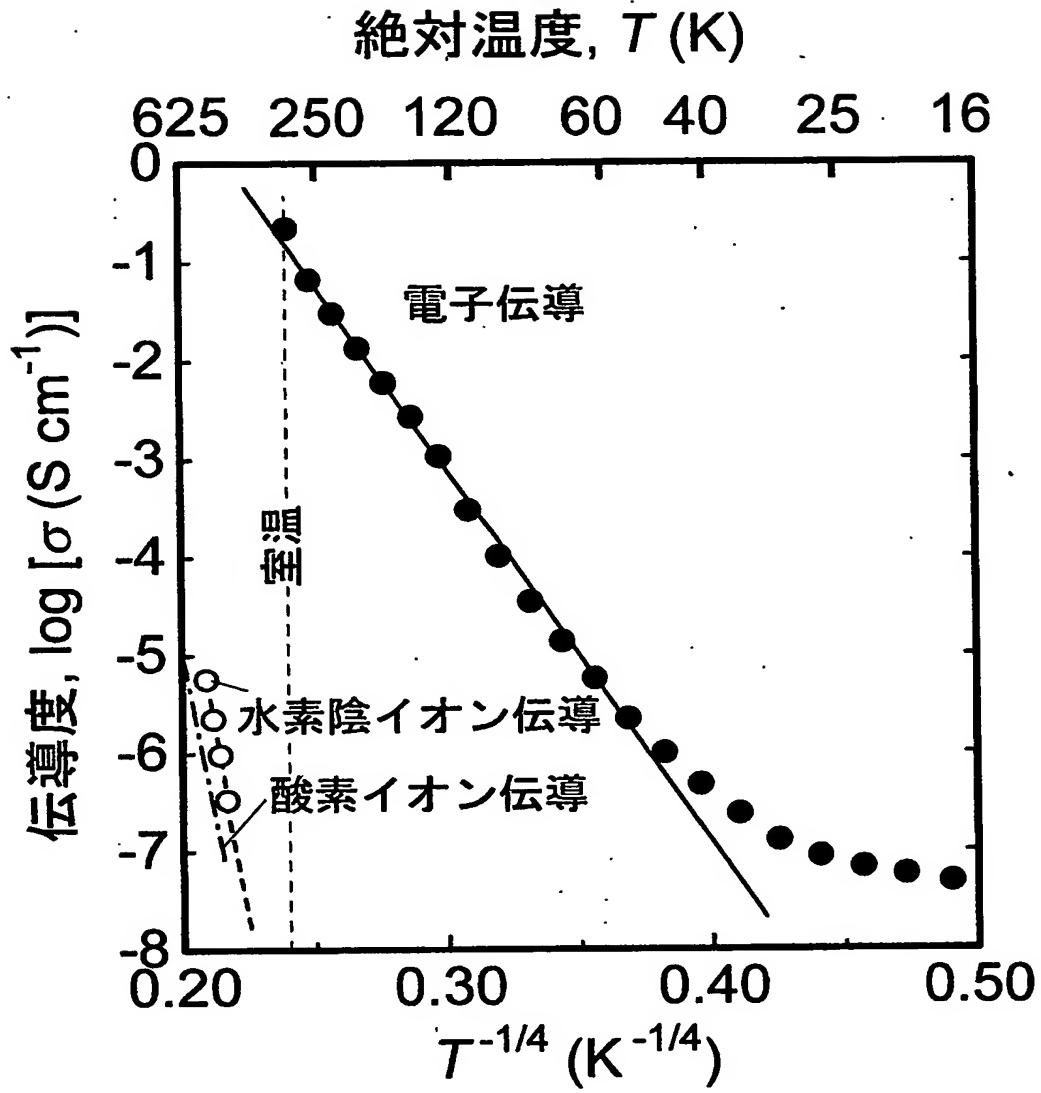
【書類名】

図面

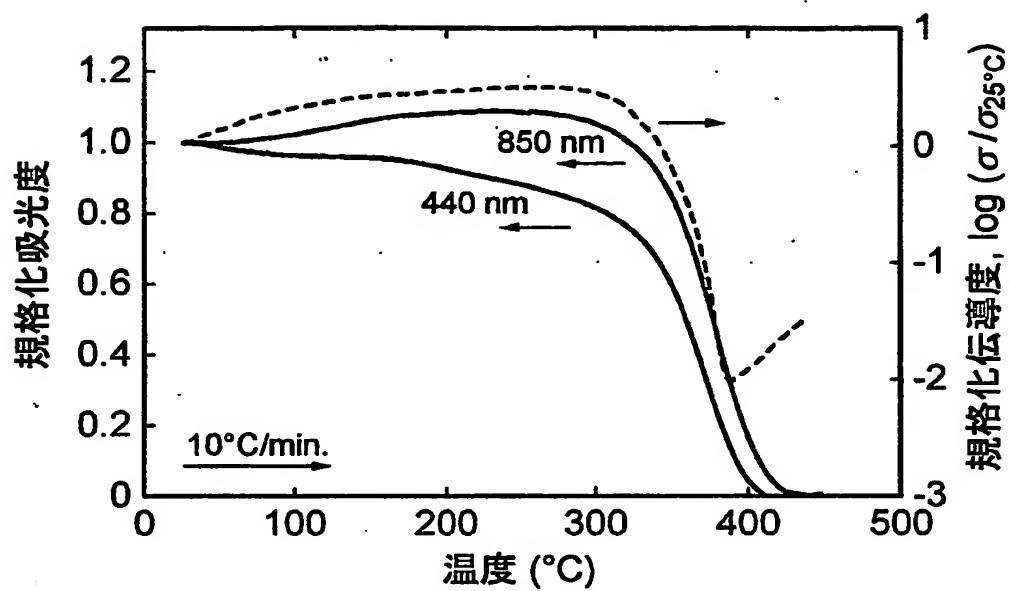
【図 1】



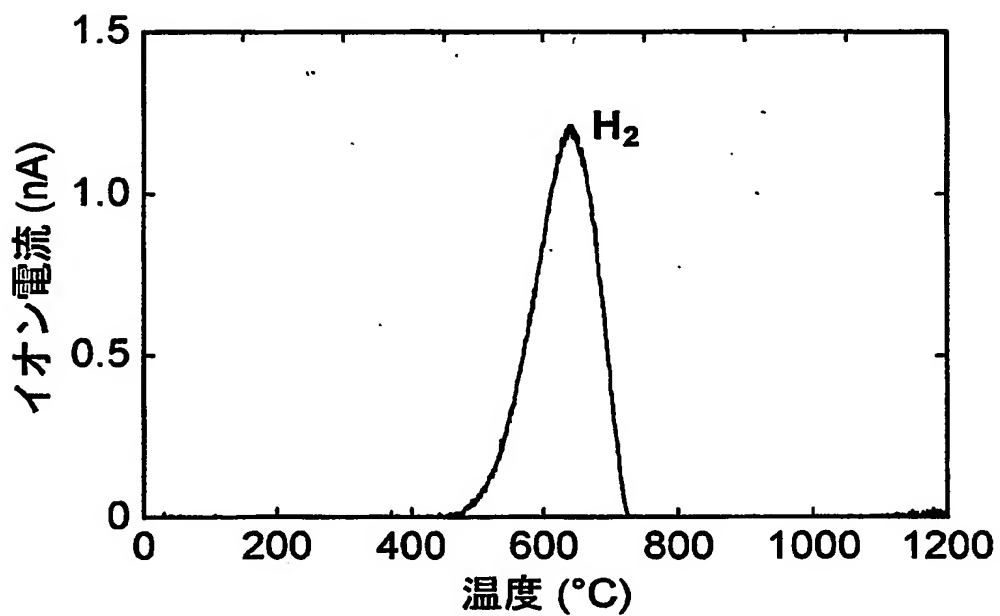
【図 2】



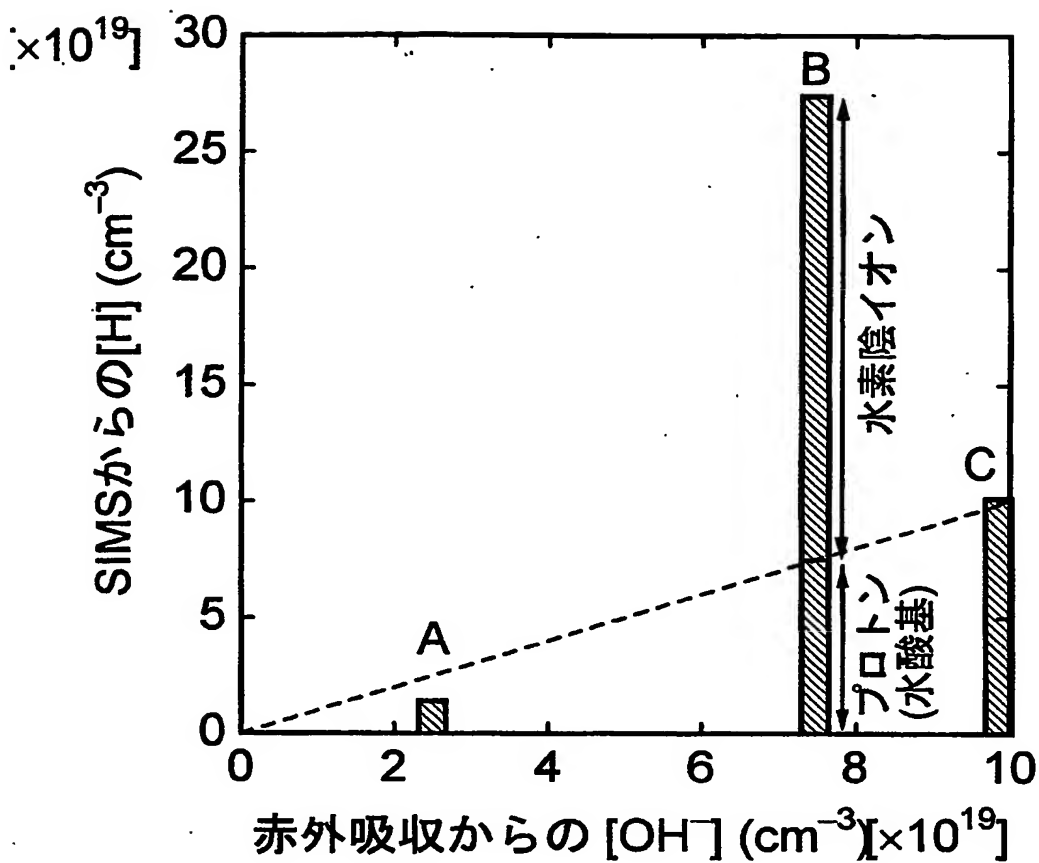
【図3】



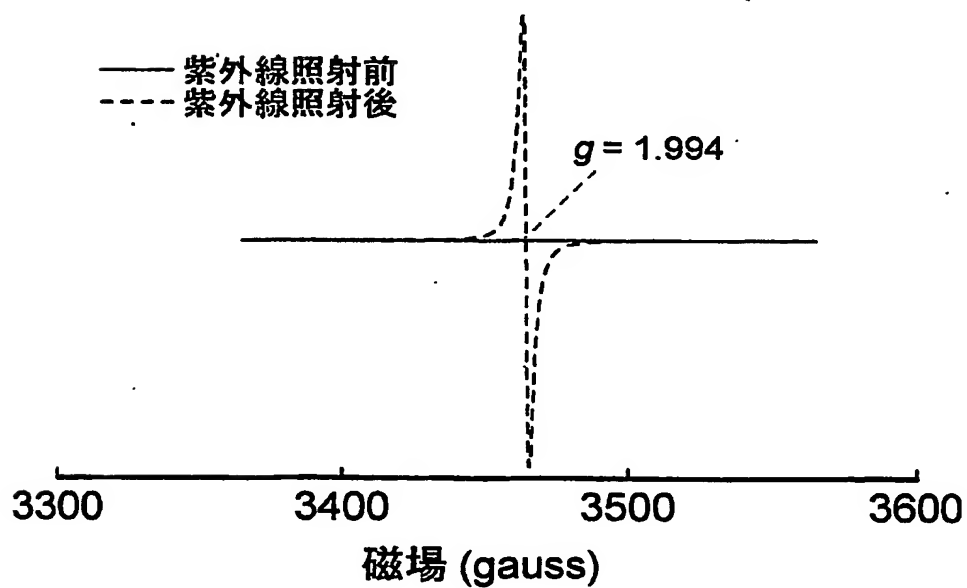
【図4】



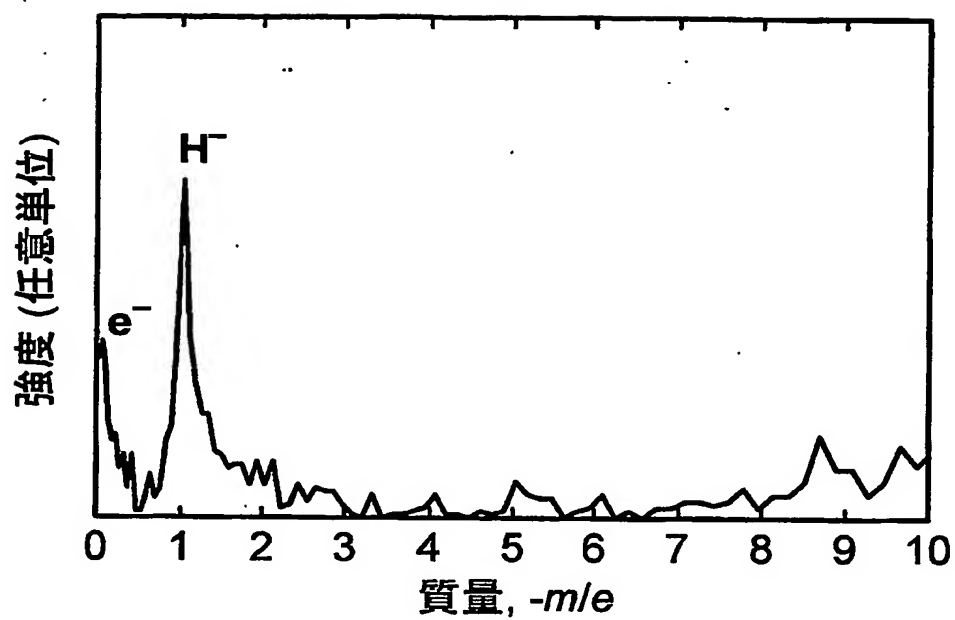
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 数少ない例として、最近、 YH_x や、 LaH_x が紫外線照射によって絶縁状態から永続的に伝導体に変化させることができることが報告されているが、永続的な伝導状態を保つためには、200K以下の低温が必要であること、また、大気中で速やかに分解してしまう極めて不安定な物質であることから、この特性を実用に供することが困難であった。

【構成】 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上の濃度の水素陰イオン(H^- , H_2^- , H_2^+)を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、または $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。C12A7に主にヒドリドイオンを構成成分とする水素陰イオンを導入することによって、光照射によって絶縁体から電気伝導体に永続的に転換できる機能を、室温大気中でも発現できる。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団